

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0226-07

含 Cr³⁺ 透明微晶玻璃的发光性能

曹国喜¹⁾ 胡和方¹⁾ 周世²⁾

(1), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(2), 华东理工大学无机材料系, 上海 200237)

摘要 : 选择若干玻璃组成, 制得了含莫来石晶相的透明微晶玻璃, 利用吸收光谱和室温荧光光谱对玻璃和微晶玻璃的发光进行了研究。研究表明, 在一定温度范围内提高玻璃的晶化温度可以提高 Cr³⁺ 离子的有效发光效率; Cr³⁺ 离子浓度的增加使微晶玻璃的发光强度增加, 但引起浓度淬灭, 降低 Cr³⁺ 离子的有效发光效率。对微晶玻璃荧光光谱中 688 nm 发射肩的成因进行了探讨, 提出了微晶玻璃荧光光谱中 688 nm 和 700 nm 发射可能由²E 能级分裂引起的观点。

关键词 : 透明微晶玻璃; 晶化; 离子格位; 浓度淬灭; 能级分裂

中图分类号 : O482.31 文献标识码 : A

1 引 言

在过渡金属中, 研究较多的发光激活离子是 Cr³⁺。过渡金属 Cr 原子的外层电子排布为 3d⁵4s¹, 当 Cr 掺入不同基质中时很容易失掉 2 个 3d 电子和 1 个 4s 电子, 变成 3d³, 形成 Cr³⁺。自由 Cr³⁺ 具有两个四重态⁴P 和⁴F, 以及六个二重态²P、^a2D、^b2D、²F、²G 和²H, 基态为⁴F。

由于 Cr³⁺ 具有很高的八面体择位能, 因此 Cr³⁺ 将尽可能处于八面体配位场。在配位场作用下, Cr³⁺ 的 d 电子能级发生分裂, 图 1 为 Cr³⁺ 在八面体场中的能级图。在八面体晶场作用下, 自由 Cr³⁺ 的基态⁴F 分裂为三个能级⁴A₂(t₂³)、⁴T₂(t₂²e_{g) 和⁴T₁(t₂e_g²)。基态⁴A₂ 的能量最低, 因此八面体场中 Cr³⁺ 的基态为⁴A₂。能量最低的二重态是由²G 项分裂出来的²E, 由于 John-Teller 效应正多面体不稳定而发生畸变, 使对称性降低, 在这种晶场作用下, ²E 能级分裂成两个能级。另外, 由于晶格振动引起动力学应变, 使四重态出现振动能态加宽。从基态⁴A₂ 的吸收跃迁主要有两类, 一类是自旋允许的跃迁, 如⁴A₂→⁴T₂、⁴T₁ 等, 其特征是吸收强, 峰很宽; 另一类是自旋禁戒的跃迁, 如⁴A₂→²E、²T₁、²T₂ 等, 其特征是吸收弱, 接近线性吸收。}

Cr³⁺ 的发光能级为²E 和⁴T₂, 从 Cr³⁺ 的能级图中容易发现, ⁴T₂ 能级对晶体场强度非常敏感, ⁴T₂

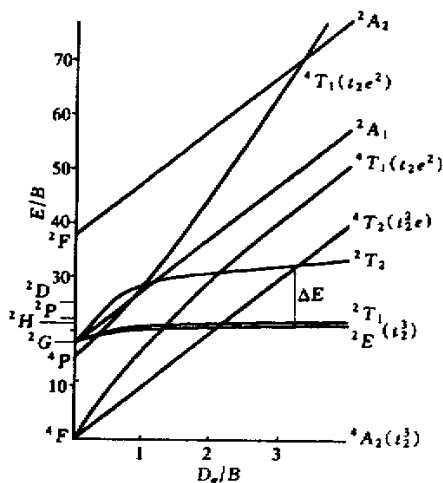


Fig. 1 Energy level diagram of Cr³⁺ ion in octahedral crystal field

与²E 能级的大小顺序由掺杂介质的场强决定。因此, Cr³⁺ 的发光与掺杂介质有很大关系。Kenyon 等^[1]对掺 Cr³⁺ 发光材料的发光特征与晶体场强度的关系进行了研究, 他们将场强分为强场、中场和弱场, 并按场强的大小把材料分为三类: 1) 强场材料, D_q>2.3, Δ>0, 发光表现为锐线发射(磷光), 锐线发光是由自旋禁戒的²E→⁴A₂ 跃迁产生的, 具有较长的寿命, 在毫秒范围; 2) 中场材料, D_q≈2.3, Δ≈0, 锐线和宽带发光并存; 3) 弱场材料, D_q<2.3, Δ<0, 只有宽带发光(荧光), 宽带发光由自旋允许的⁴T₂→⁴A₂ 跃迁产生, 所以寿命较短, 一般在几十微秒范围。以上 Δ 表示²E 和⁴T₂ 能级的能量差, D_q

为晶体场强度, B 为电子相互作用常数, 称为 Racah 参数。

Cr^{3+} 在晶体中有很高的发光效率, 如在红宝石晶体 ($\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$) 中, Cr^{3+} 的量子效率几乎为 100%, 但晶体制造工艺复杂, 特别是难以制成大块材料。玻璃作为替代掺杂介质, 制造工艺简单, 可以制成各种几何形状的大块制品, 因此掺 Cr^{3+} 的玻璃得到了广泛研究。但研究结果表明, Cr^{3+} 在玻璃中的发光效率低, 一般不超过 15%。使用透明微晶玻璃作为 Cr^{3+} 掺杂介质, 则集晶体中 Cr^{3+} 发光效率高和玻璃容易制备的优点于一身。掺 Cr^{3+} 透明微晶玻璃在近红外区发光行为表现为锐线与宽带发射并存, 发光和吸收之间有足够大的间隙 (斯托克斯迁移带), 可望发展为可调谐激光材料和太阳能集光器材料^[2]。其中掺 Cr^{3+} 的透明莫来石微晶玻璃具有近

红外发光强、透明度高的优点, 本文对掺 Cr^{3+} 的透明莫来石微晶玻璃的一些发光特性进行了探讨。

2 实 验

本文所研究的玻璃组成为 $5\text{R}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$, A_2 玻璃含质量分数为 10^{-3} 的 Cr_2O_3 , B_1 、 B_2 和 B_3 玻璃分别含质量分数为 5×10^{-4} 、 10^{-3} 和 3×10^{-3} 的 Cr_2O_3 。将 400 g 玻璃配合料在 1550°C 熔制 4 小时, 熔制好的玻璃在不锈钢模内浇铸成块, 然后在 600°C 退火 2 小时。用于光学测量的玻璃和微晶玻璃均加工成 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的玻璃片, 玻璃片两面抛光。微晶玻璃的制备采用两步热处理, 即分相成核和晶体生长, 具体处理见表 1。

Table 1. Heat treatment of glass-ceramics

sample	nucleation		crystallization		crystal	appearance
	temperature/ $^\circ\text{C}$	soaking time/h	temperature/ $^\circ\text{C}$	soaking time/h		
A ₂₀₁	680	2	750	4	mullite	transparent
A ₂₀₂	680	2	800	4	mullite	transparent
A ₂₀₃	680	2	850	4	mullite	transparent
A ₂₀₄	680	2	900	4	mullite	transparent slightly milky
B ₁₀₀	790	10	900	2	mullite	transparent
B ₁₀₁	680	2	800	4	mullite	transparent
B ₂₀₀	790	10	900	2	mullite	transparent
B ₂₀₂	680	2	800	4	mullite	transparent
B ₃₀₀	790	10	900	2	mullite	transparent
B ₃₀₁	680	2	800	4	mullite	transparent

玻璃和微晶玻璃的吸收光谱测定使用道津 (Shimadzu) UV365 紫外光谱仪, 测量波长范围为 300 nm~900 nm; 室温荧光光谱的测定采用日立 (HITACHI) 850 荧光分光光度计, Xe 灯激发, 狭缝宽 5 nm。

3 实验结果

1) 吸收光谱

图 2 为 B_3 玻璃和对应微晶玻璃的吸收光谱, 各样品的吸收峰数据列于表 2。在玻璃的吸收光谱中, Cr^{3+} 在 620 nm~625 nm 和 430 nm 附近有两个宽带主吸收峰, 同时可观察到部分吸收肩, 其中 620 nm~625 nm 宽带吸收为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁吸收; 430 nm 宽带吸收为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ 跃迁吸收; 两个吸收肩分别为 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ 跃迁吸收。 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ 跃迁为自旋允许的, 吸收宽

而强, ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ 跃迁为自旋禁戒的, 吸收弱, 在光谱中仅表现为一个吸收肩。

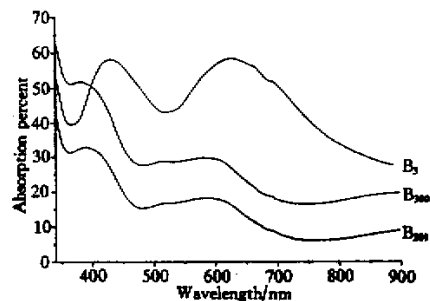


Fig. 2 Absorption spectra of glass B_3 and glass-ceramics

根据 4T_2 吸收峰的波长, 可以计算出玻璃和微晶玻璃的场强 D_q ^[3]:

$$E[{}^4T_2(t_2^2e_g)] - E[{}^4A_2(t_2^3)] = 10D_q, \quad (1)$$

根据 ${}^4T_1(t_2^2e_g)$ 吸收峰波长和 D_q 可以计算出电子相互作用常数 (Racah 参数) B^4 ^[4], 计算公式如下:

$$E[{}^4T_1(t_2^2e_g)] - E[{}^4A_2(t_2^3)] = 11D_q + 7.5B, \quad (2)$$

计算结果列于表3。

Table 2. Wavelengths of some absorption peaks of Cr³⁺ in glass and glass-ceramics

sample	absorption peak wavelength /nm			
	⁴ T ₂	⁴ T ₁	² E	² T ₁
A ₂	620	428	686	660
B ₂	625	433	687	660
B ₃	625	433	687	660
A ₂₀₁	578	—	685	662
A ₂₀₃	575	—	685	—
B ₁₀₀	575	—	693	664
B ₂₀₀	575	—	690	—
B ₃₀₀	580	—	690	665
B ₁₀₁	580	—	690	—
B ₂₀₂	580	—	690	—
B ₃₀₁	585	—	690	665

Table 3. Ligand field parameters of glass and glass-ceramics

sample	D _q /cm ⁻¹	B/cm ⁻¹	D _q /B
A ₂	1613	750	2.16
B ₂	1600	732	2.18
B ₃	1600	732	2.18
A ₂₀₁	1730	734	2.36
A ₂₀₃	1739	733	2.37
B ₁₀₀	1739	714	2.44
B ₂₀₀	1739	714	2.44
B ₃₀₀	1724	716	2.41
B ₁₀₁	1724	716	2.41
B ₂₀₂	1724	716	2.41
B ₃₀₁	1710	718	2.38

2) 荧光光谱

图3为B₃玻璃在590 nm和630 nm波长光激发下的荧光光谱。荧光光谱是一个很宽的发射带，发射带有一个主发射峰(750 nm)和一个明显的发射肩(706 nm)约830 nm处光谱出现明显转折，预示该处蕴含发射峰。很显然，荧光光谱呈现严重的不均匀加宽。由图可知，激发波长为630 nm时706 nm处的发射肩减弱，峰值向长波偏移，宽带峰值也向长波偏移，发射带长波部分的发射加强。由于630 nm光子能量较低，主要激发处于较弱场强的Cr³⁺，而590 nm激发光主要激发处于较高场强的Cr³⁺，玻璃中大部分Cr³⁺处于弱场格位，因而630 nm光激发时，短波部分发射肩减弱，由于激发

起更多的较弱场Cr³⁺而使长波部分发射加强。

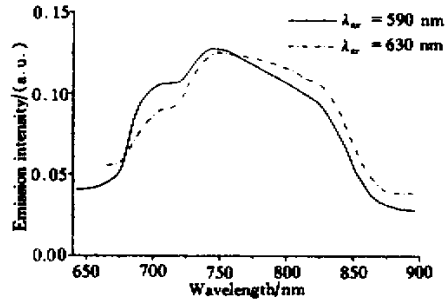


Fig. 3 Room temperature fluorescent spectrum of glass B₃

图4为微晶玻璃的室温荧光光谱。玻璃经过晶化处理后，其发射光谱发生很大变化，表4列出了玻璃和微晶玻璃的一些光谱数据。从光谱图和表中数据均可以看出，微晶玻璃中Cr³⁺的发光强度大大提高。

Table 4. Some emission datum of glass and glass-ceramics

sample	integral emission intensity (640 nm~900 nm)		F ₇₃₀ /F ₇₀₀	
	λ = 630 nm	λ = 590 nm	λ = 630 nm	λ = 590 nm
	B ₁	348	318	—
B ₂	381	355	—	—
B ₃	412	387	—	—
B ₁₀₁	1232	1856	0.667	0.532
B ₂₀₂	1402	2140	0.684	0.543
B ₃₀₁	1612	2281	0.794	0.652
B ₁₀₀	1275	1990	0.645	0.526
B ₂₀₀	1681	2690	0.651	0.534
B ₃₀₀	2173	3135	0.765	0.632
A ₂₀₁	1290	1906	0.748	0.601
A ₂₀₂	1360	2005	0.724	0.582
A ₂₀₃	1602	2452	0.705	0.574
A ₂₀₄	1538	2382	0.700	0.569

Note: F₇₃₀ and F₇₀₀ is the peak intensity of wide band and sharp line respectively, λ is the excitation wavelength.

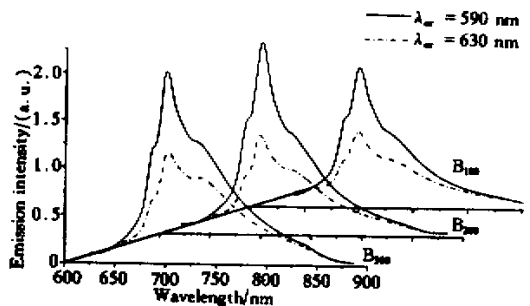


Fig. 4 Room temperature fluorescent spectrum of glass-ceramics

在微晶玻璃的荧光光谱中锐线发射非常明显，

在 700 nm 主锐线发射的左侧有一明显的发射肩,光谱中同时有一宽带发射。与玻璃发射谱相比,微晶玻璃中的宽带发射峰向短波方向迁移,在光谱的长波部分有很强的边带发射,光谱覆盖了 640 nm~880 nm 的波长范围。

4 讨 论

4.1 热处理对微晶玻璃发光的影响

由于玻璃结构疏松,离子之间距离较晶体中的离子间距大,且玻璃结构无序。玻璃的近程有序只是相对的,离子的排布构成变形的和不规则的多面体。因此,处于玻璃相中的 Cr^{3+} 所处格位的配位场较弱,且 Cr^{3+} 处于各种不规则多面体格位,这些弱场 Cr^{3+} 的发光效率低;同时,由于玻璃结构的开放性,使 Cr^{3+} 偏聚形成 Cr^{3+} 交换耦合对的机会大大增加,而这种 Cr^{3+} 对也会降低 Cr^{3+} 的发光效率,所以玻璃的发光强度低。当玻璃晶化时, Cr^{3+} 可以取代莫来石晶体中的 Al^{3+} 进入晶相,从而占据较规则的八面体格位,离子配位场强大大增加,使 Cr^{3+} 的发光效率也大大提高,这点从微晶玻璃的发光强度远远大于未晶化玻璃的发光强度可以看出。

热处理对微晶玻璃发光的影响归根结底是晶化程度(晶相量)、晶粒尺寸和均匀度的影响。在相同核化温度、不同晶化温度下处理得到微晶玻璃 A_{201} ~ A_{204} 。由表 4 可知,其中 A_{203} 微晶玻璃的发光最强, A_{204} 微晶玻璃由于散射增加使其发光强度减弱。对 A_{204} 微晶玻璃的显微结构研究表明,在 A_{204} 微晶玻璃中有晶体的异常生长,部分晶体生长过快,尺寸较大,从而增加了对光的散射, A_{204} 微晶玻璃在外观上也稍呈乳白。微晶玻璃的 X 射线衍射研究表明,在晶化温度从 750 °C 变到 800 °C,晶相量增加较慢;当晶化温度从 800 °C 变到 850 °C,晶相量增加较快,微晶玻璃的发光强度与晶化温度的关系与此类似,如图 5 所示。以上分析表明,晶化程度提高,进入晶相的 Cr^{3+} 数量增加,而处于中低场的 Cr^{3+} 相对减少,因而四重态发光强度相对减弱(表 4)。由于 Cr^{3+} 在晶体中发光效率较高,随着较多的 Cr^{3+} 进入晶相,使总的发光强度增加,意味着微晶玻璃发光有效量子效率的提高。

另一方面, A_{204} 微晶玻璃发光强度的降低也表明,通过提高晶化温度来增加晶化程度是有限度的,晶化温度过高会影响微晶玻璃的透明度,从而影响发光。

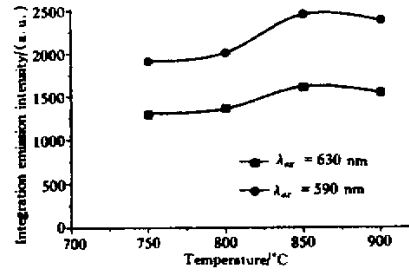


Fig. 5 Relationship between emission intensity and crystallization temperature of glass-ceramics

4.2 Cr^{3+} 格位的多重性

玻璃的吸收光谱(图 2)明显存在不均匀加宽,玻璃晶化后的吸收光谱不均匀加宽更加严重。从比较容易分辨的 4T_2 吸收带的变化可以明显看出,吸收峰向短波方向迁移,表明微晶玻璃平均场强增加; 4T_2 吸收带吸收强度减弱、吸收带变宽,表明 Cr^{3+} 在不同场强格位分布的变化。

微晶玻璃荧光光谱中锐线和宽带发射并存,同时具有较强的边带发光,这种多种发光成分并存反映了微晶玻璃中可能存在不同场强的 Cr^{3+} 。图 6 为不同激发波长下 A_{203} 的荧光光谱,随着激发波长变化,发光强度和光谱线型均发生变化。较短激发波长的光子能量较高,根据量子理论, Cr^{3+} 必须有足够大的能级间隔以便与光子能量相匹配,才能吸收这些光子,这就要求这些 Cr^{3+} 处于较高的场强;反之亦然。总之,对某一激发波长,只有能级分裂能量与光子能量相等的 Cr^{3+} 才能被激发。因而,荧光光谱随激发波长的变化实际上也反映了 Cr^{3+} 在各种场强均有分布,其中 590 nm 波长光激发时发光最强,从吸收谱中也可以看出该波长接近微晶玻璃的 4T_2 吸收峰,因而激发起更多的 Cr^{3+} 。

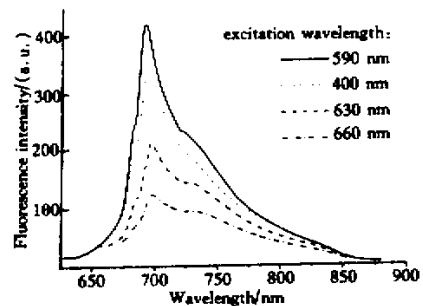


Fig. 6 Effect of excitation wavelength to emission of glass-ceramic

上述分析表明,在微晶玻璃中 Cr^{3+} 分布在较宽的场强范围,这可以从微晶玻璃的结构特点得到解

释。前面已述及 Cr^{3+} 在玻璃中处于弱场,但玻璃是微不均匀的,不同 Cr^{3+} 占据的格位场强是有差异的,因而其吸收光谱非均匀加宽。本文研究的玻璃系统由于分相^[5],使这种差异变大,在高粘度的富铝硅相中,部分 Cr^{3+} 有可能处于离子排布接近于晶体的微区中,从而使少部分 Cr^{3+} 具有较高的场强,因而本系统玻璃的荧光光谱中出现类似于中场 Cr^{3+} 的发光行为,而不是象其它弱场玻璃系统,如磷酸盐玻璃(场强为 $1450\text{ cm}^{-1} \sim 1580\text{ cm}^{-1}$ [6]),荧光光谱是中心位于 850 nm 的宽带发射谱。玻璃晶化后,由于晶体的析出,使玻璃结构更加复杂。透明微晶玻璃中晶粒较小,大量微晶体分散于玻璃相,因而晶粒与玻璃相之间存在大面积的接触区。从玻璃相到晶相,离子的排布从不规则到规则过渡,处于不同相的 Cr^{3+} 也自然有不同强度的配位场。玻璃相拥有低场格位,晶相内部拥有强场格位,处于过渡区中的 Cr^{3+} 场强也具有过渡性,介于低场和强场之间。不同场强的 Cr^{3+} 具有不同的发光线型^[7],微晶玻璃中各种场强 Cr^{3+} 发光成分的叠加,就使微晶玻璃的荧光光谱呈现出其特殊性。

从微晶玻璃的荧光光谱中可以看出,长波边带发光约在 850 nm 处出现明显转折,预示该处存在弱发射峰,该发射峰为玻璃相中弱场 Cr^{3+} 的发射。这种边带发光随锐线发光的增强而增强。

在高能光子激发时,低场发射依然存在的原因之一是因为少量偶然被激发的低场 Cr^{3+} 的发光,另一主要原因是高场和低场 Cr^{3+} 之间存在辐射转换,如图 7 所示。

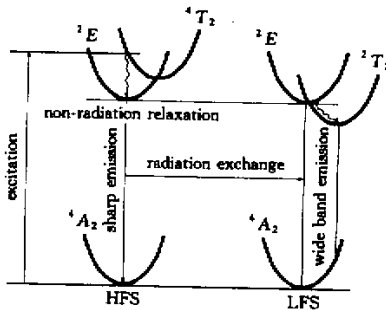


Fig. 7 Radiation exchange between high field Cr^{3+} ion and low field Cr^{3+} ion

4.3 浓度淬灭

玻璃和微晶玻璃发光强度与掺杂的质量分数的关系如图 8 所示。由图可以看出,无论是玻璃还是微晶玻璃,发光强度随掺杂的质量分数增加而增强,但增强幅度远小于掺杂的质量分数增加幅度,而且

当掺杂的质量分数较高时的增强趋势更缓。从发光效率来讲,掺杂的质量分数的增加造成有效发光效率的降低,产生浓度淬灭。

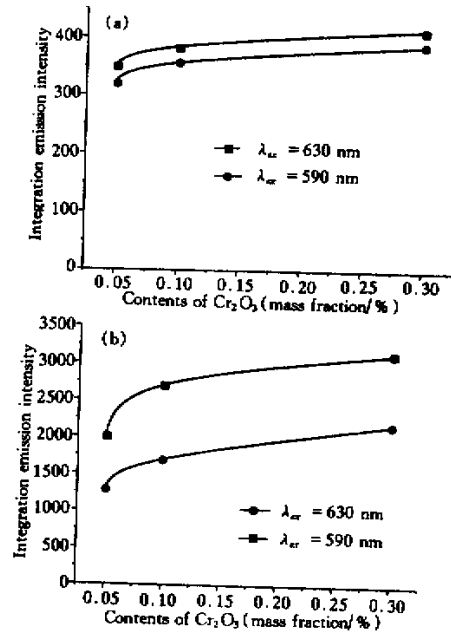


Fig. 8 Effect of Cr_2O_3 concentration to emission of glass (a) and glass-ceramic (b)

当发光离子从激发态向基态跃迁时,可以产生辐射跃迁发出光子,也可以不辐射光子而形成若干个声子,损失能量而产生无辐射跃迁,即多声子弛豫过程。两能级间的能量间隔越大,辐射跃迁的几率越大,则无辐射跃迁几率越小,反之亦然。玻璃中大多数 Cr^{3+} 处于低场,同时有可能发生聚合,具有较高的无辐射跃迁几率,浓度淬灭现象较严重。

在微晶玻璃中, Cr^{3+} 可能占据多种场强格位,处于不同格位的 Cr^{3+} 具有不同的非辐射延迟率,因而具有不同的发光量子效率,其中晶相的 Cr^{3+} 量子效率最高,玻璃相最低。当掺杂的质量分数增加时,增加的 Cr^{3+} 分布情况发生变化,由于晶相量有限,晶相提供的强场格位数目有限,可能造成 Cr^{3+} 富集在低发光效率格位,引起微晶玻璃总发光效率的降低,产生浓度淬灭。图 9 为宽带发射峰(730 nm)与主锐线发射峰(700 nm)强度比随晶化温度和 Cr_2O_3 掺杂的质量分数的变化。从图中可以看出,随晶化温度升高,由于更多 Cr^{3+} 进入晶相使宽带发射相对减弱,浓度淬灭现象减轻;当 Cr_2O_3 掺杂的质量分数增加时,宽带发射相对增强,说明掺杂的质量分数较高时,增加的 Cr^{3+} 主要富集在中低场离子格位,这也从一个方面说明了微晶玻璃浓度淬灭的原因。

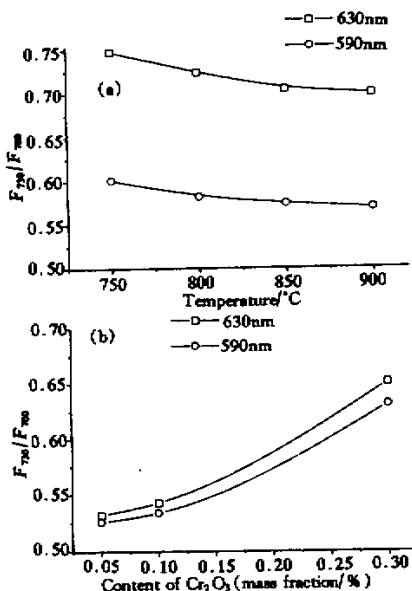


Fig.9 Effect of crystallization temperature and Cr_2O_3 concentration to the ratio of F_{730}/F_{700} in glass-ceramic emission. (a) Effect of crystallization temperature; (b) Effect of Cr_2O_3 concentration

4.4 关于 688 nm 发射肩

在微晶玻璃的荧光光谱中有一个 688 nm 的发射肩,显示 688 nm 附近有发射峰存在,由于 700 nm 主发射峰的不均匀加宽,二者重叠,形成依附于 700 nm 强发射峰的发射肩。对于该峰的起因,Reisfeld^[8]等认为是由未变形格位的 Cr^{3+} 的 R 线发光引起的,而 700 nm 强锐线发射则是由大量存在于莫来石微晶玻璃的变形格位的 Cr^{3+} 的 2E 能级发光引起的。但考察该发射肩与 700 nm 主锐线发射的关系发现,两者峰值强度之比几乎不受激发光波长和晶化温度及 Cr^{3+} 掺杂的质量分数的影响,只是随玻璃成分变化而稍有差异。 A_2 系列微晶玻璃中两者之比约为 0.61, B_1 、 B_2 、 B_3 系列微晶玻璃中两者强度之比约为 0.63。若将 688 nm 发射肩归属于未变形格位的 Cr^{3+} 的 R 线发射,两峰强度比值应随激发波长和掺杂的质量分数的改变而改变,就象我们看到的宽带发射峰与 700 nm 锐线发射峰强度之比随激发波长改变而明显变化(表 4),但这里我们并没有看到这种变化,因此这种观点值得商榷。

众所周知,由于正多面体的微小畸变,引起 2E 能级的分裂,晶体中的 R 线总是有两条,如红宝石的 692.9 nm 和 694.3 nm 线。在莫来石微晶玻璃中 Cr^{3+} 处于畸变更严重的八面体中,这种低对称性必然引起 2E 能级的分裂,在发射光谱中应表现出两

个锐线发射峰。Wojtowicz 等^[8]用荧光窄线技术观察到了 2E 能级的分裂,分裂能在 250 cm^{-1} 数量级。如果把 688 nm 和 700 nm 发射看成是由 2E 能级分裂引起的,两波峰能量差为 249 cm^{-1} ,与上面结果完全吻合。正如红宝石中 694.3 nm R 线的发射强度总是大于 692.9 nm R 线强度,在莫来石微晶玻璃中,对应于两个 2E 能级中较低能级的 700 nm 锐线发射强度也总是大于 688 nm 锐线发射强度。在同一类场强 Cr^{3+} 中,两 2E 能级总是保持一定的跃迁几率,因而其强度比值总是保持一定值,几乎不随波长变化。而在较长波长光激发时,由于宽带发射占比很大,锐线发射较弱,峰位向长波迁移,较弱的 688 nm 发射便无法分辨。

结论 根据上述实验结果和分析,得出如下结论:

1) 微晶玻璃的发光强度与玻璃的晶化温度有关,适当提高玻璃的晶化温度可以增加晶相含量,提高微晶玻璃的发光强度;但晶化温度过高会造成晶体的过分长大和异常生长,晶体对光的散射增加,微晶玻璃的发光强度降低。

2) Cr^{3+} 在微晶玻璃中占据多重离子格位。 Cr^{3+} 格位场强范围包括强场、中场和弱场,从而使微晶玻璃的荧光光谱同时具有锐线发射和宽带发射的特征。

3) 掺 Cr^{3+} 透明微晶玻璃的发光存在浓度淬灭。由于微晶玻璃中的晶相含量有限, Cr^{3+} 掺杂的质量分数的增加造成 Cr^{3+} 在玻璃相中的富积,由于玻璃中的 Cr^{3+} 发光效率低,造成微晶玻璃中 Cr^{3+} 有效发光效率的降低。

4) 对透明莫来石微晶玻璃荧光光谱中 688 nm 发射肩的起因提出新的看法,认为 688 nm 发射和 700 nm 发射可能是 2E 能级分裂所引起。

参 考 文 献

- [1] Kenyon P T, Andrews L, McCollum B C et al. Tunable infrared solid state laser materials based Cr^{3+} in low ligand field. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1982, **QE-18**(8): 1189~1197
- [2] Reisfeld R. Potential uses of chromium (III)-doped transparent glass ceramics in tunable lasers and luminescent solar concentrators. *Mater. Sci. Engng.*, 1985, **71**(1): 375~382
- [3] Tanabe Y, Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. *J. Phys. Soc. Japa.*, 1954, **9**(5): 753~779
- [4] Tang Honggao, Li Yunkui, Miao Minhua et al. Energy levels and spectroscopic characteristics of Cr^{3+} in $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

- crystal. *Acta Optica Sinica* (*光学学报*), 1986, **6**(2):155~161 (in Chinese)
- [5] Cao Guoxi, Fang Xiangyu, Zhou Shigui. A study on the crystallization process of Cr^{3+} doped mullite transparent glass-ceramic. *Glass & Enamel* (*玻璃与搪瓷*), 1997, **25**(2):1~5 (in Chinese)
- [6] Andrews L J, Lempicki A, McCollum B C. Spectroscopy and photokinetics of chromium(III) in glass. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(10):5526~5538
- [7] Wojtowicz A J, Lempicki A. Luminescence of Cr^{3+} in mullite transparent glass Ceramics (II). *J. Lumin.*, 1988, **39**(4):189~203
- [8] Reisfeld R, Kilsilev A, Buch A *et al.*. Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases. *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **91**(3):333~350

Luminescent Behaviors of Cr^{3+} -Doped Transparent Glass-Ceramics

Cao Guoxi¹⁾ Hu Hefang¹⁾ Zhou Shigui³⁾

- (1), *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*
- (2), *Department of Inorganic Material, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*

(Received 12 December 2000 ; revised 13 April 2001)

Abstract : By selecting some glass compositions the transparent glass-ceramics containing mullite crystal phase are obtained. The luminescent behaviors of these glasses and glass-ceramics were investigated according to the absorption spectrum and fluorescence spectrum. The results indicate that the emission intensity of glass-ceramic will enhance when the crystallization temperature was increased in a limited range, as a result the effective luminescent efficiency of Cr^{3+} ion will increase. The increase of Cr^{3+} ion concentration will cause the increase of emission intensity of glass-ceramics, but it will cause concentration quenching and decrease the effective luminescent efficiency of Cr^{3+} ion. The origin of 688 nm emission shoulder in the glass-ceramic fluorescence spectrum is discussed, and it is suggested that the 700 nm and 688 nm emission should be attributed to the split of 2E energy level.

Key words : transparent glass-ceramic ; crystallization ; ion site ; concentration quenching ; energy level splitting